

002/N-002
Abs

BF

Increasing the content of beta-modification in polypropylene@**Rec'd PCT/PTO 20 OCT 2004**

Patent number: DE4420989
Publication date: 1995-12-21
Inventor: WOLFSCHWENGER JOHANNES ING (AT);
BERNREITNER KLAUS DIPL ING (AT)
Applicant: DANUBIA PETROCHEM DEUTSCHLAND (DE)
Classification:
- **international:** C08F6/00; C08F110/06; C08L23/12; C08J3/00;
C08K5/098; C08K5/092; B29B13/02
- **european:** C08F6/02, C08F8/46, C08K5/098
Application number: DE19944420989 19940616
Priority number(s): DE19944420989 19940616

Abstract of DE4420989

A process for increasing the content of the beta-modification in polypropylene (PP) comprises melting the PP with salts of dicarboxylic acids (I) with main Gp.2 metals to act as beta-nucleating agents, and opt. with other conventional additives, and then cooling the mixt. Also claimed is PP contg. the above metal salts as beta-nucleating agents, pref. PP with a Turner-Jones K value of at least 0.94.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 44 20 989 A 1

21 Aktenzeichen: P 44 20 989.4
22 Anmeldetag: 16. 6. 94
43 Offenlegungstag: 21. 12. 95

61 Int. Cl.⁶:
C 08 F 6/00
C 08 F 110/06
C 08 L 23/12
C 08 J 3/00
C 08 K 5/098
C 08 K 5/092
B 29 B 13/02

DE 44 20 989 A 1

71 Anmelder:
PCD Petrochemie Danubia Deutschland GmbH,
81925 München, DE

72 Erfinder:
Wolfschwenger, Johannes, Ing., Niederneukirchen,
AT; Bernreiter, Klaus, Dipl.-Ing., Linz, AT

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE	36 10 644 A1
= US	52 31 126 A
DE	30 47 153 A1
DE-OS	17 20 580
DE-OS	16 94 914
SU	10 63 812 A1
SU	7 63 379

54 Verfahren zur Erhöhung des Anteils der β -Modifikation in Polypropylen

57 Verfahren zur Erhöhung des Anteils der β -Modifikation in Polypropylenen, bei dem die Polypropylene gemeinsam mit Dicarbonsäuresalzen von Metallen der 2. Hauptgruppe des Periodensystems als β -Keimbildner und gegebenenfalls mit weiteren üblichen Zusätzen aufgeschmolzen und abgekühlt werden, sowie Polypropylene, die Dicarbonsäuresalze von Metallen der 2. Hauptgruppe des Periodensystems als β -Keimbildner enthalten.

DE 44 20 989 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 10. 95 508 051/221

6/33

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erhöhung des Anteiles der β -Kristallmodifikation in Polypropylenen.

Polypropylen kristallisiert beim Abkühlen aus der Schmelze üblicherweise in der monoklinen α -Modifikation.

- 5 Die hexagonale β -Modifikation, die sich vor allem durch bessere mechanische Eigenschaften, insbesondere durch eine verbesserte Schlagzähigkeit und erhöhte Spannungsrißbeständigkeit auszeichnet, wird bevorzugt durch Zusatz spezieller β -Keimbildner bzw. β -Nukleierungsmittel erhalten. Die β -Modifikation kann beispielsweise gemäß EP-B-177 961 durch Zusatz von Chinacridonpigmenten, gemäß DE-OS 36 10 644 durch Zusatz eines 2-Komponentengemisches aus

10

- a) einer zweibasischen organischen Säure und
- b) einem Oxid, Hydroxid oder Salz eines Metalles der Gruppe IIA des Periodensystems zum Polypropylen erhalten werden.

15

Neben den verbesserten mechanischen Eigenschaften ist das wesentlichste Merkmal von β -nukleierten Polypropylenen, daß die β -Modifikation bereits im Temperaturbereich von 148°C bis 152°C schmilzt, während die α -Modifikation erst über 160°C schmilzt.

20

Der Zusatz der bekannten β -Nukleierungsmittel weist jedoch vor allem den Nachteil auf, daß beispielsweise im Falle der Chinacridonpigmente schon bei sehr geringen Einsatzmengen von unter 10 ppm eine Rosaverfärbung des Polypropylens eintritt, die für viele Anwendungen ungeeignet ist. Das β -Nukleierungsgemisch gemäß DE-OS 36 10 644 besitzt vor allem den Nachteil, daß ein beachtlicher Teil des Polypropylens in der α -Modifikation vorliegen kann. Weitere Nachteile des Nukleierungsgemisches gemäß DE-OS 36 10 644 ergeben sich daraus, daß die eingesetzten Säuren bei den in modernen Extrusionsanlagen vorliegenden Bedingungen, wobei Temperaturen von bis zu 270°C und darüber vorliegen, sowie zusätzlich zur Entfernung niedermolekularer Verunreinigungen unter Vakuum gearbeitet wird, bereits verdampfen. Weiters zeigen diese Nukleierungsmittel ebenfalls eine gewisse Verfärbung des Polypropylens, die sich insbesondere durch einen zu hohen "Yellowness-Index" bemerkbar macht.

25

Die Aufgabe der Erfindung bestand demnach vor allem darin, β -Nukleierungsmittel für Polypropylene zu finden, bei denen die oben angeführten Nachteile nicht auftreten und mit deren Hilfe Polypropylene mit hohem β -Kristallanteil erhalten werden. Diese Probleme konnten durch Zugabe bestimmter Dicarbonsäuresalze zu den Polypropylenen gelöst werden.

30

Gegenstand der Erfindung ist demnach ein Verfahren zur Erhöhung des Anteils der β -Modifikation in Polypropylenen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Polypropylene gemeinsam mit Dicarbonsäuresalzen von Metallen der 2. Hauptgruppe des Periodensystems als β -Keimbildner und gegebenenfalls mit weiteren üblichen Zusätzen aufschmilzt und anschließend abkühlt.

35

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Dicarbonsäuresalzen von Metallen der 2. Hauptgruppe des Periodensystems als β -Keimbildner in Polypropylenen, sowie Polypropylene, die Dicarbonsäuresalze von Metallen der 2. Hauptgruppe des Periodensystems als β -Keimbildner enthalten.

40

Zur Bestimmung des Anteils an β -Modifikation gibt es mehrere Möglichkeiten. Zum einen kann der Anteil an β -Modifikation aus der DSC-Analyse aus dem Verhältnis der Schmelzpeaks aus der zweiten Aufheizung gemäß Formel:

$$(\beta\text{-Fläche}) : (\alpha\text{-Fläche} + \beta\text{-Fläche})$$

45

ermittelt werden. Eine weitere Möglichkeit ist die Bestimmung des β -Anteils durch den k-Wert aus dem Röntgenweitwinkeldiagramm mit der Turner-Jones-Gleichung (A. Turner-Jones et al, Makromol. Chem 75 (1964) 134):

$$k = H\beta_1 / [H\beta_1 + (H\alpha_1 + H\alpha_2 + H\alpha_3)]$$

50

Dabei bedeuten $H\alpha_1$, $H\alpha_2$ und $H\alpha_3$ die Höhe der drei starken α -Peaks und $H\beta_1$ die Höhe des starken β -Peaks. Der k-Wert ist bei Abwesenheit der β -Form Null und hat den Wert 1, wenn nur die β -Modifikation vorhanden ist. Die nach den beiden Bestimmungsmethoden erhaltenen Werte sind jedoch nicht unbedingt gleich. Da die β -Modifikation thermodynamisch instabil ist und sich ab etwa 150°C in die energetisch günstigere α -Modifikation umwandelt, wandelt sich in der DSC-Analyse bei einer Aufheizrate von beispielsweise 10°C/min ab 150°C ein gewisser Anteil der β -Modifikation in die α -Modifikation um (Zeit zum Aufheizen von 150°C bis zum Schmelzpunkt des α -PP), wodurch im Endeffekt die DSC-Analyse immer einen geringeren β -Anteil im PP anzeigt als tatsächlich vorhanden ist.

55

Beim erfindungsgemäßen β -Keimbildner handelt es sich um ein Einkomponentensystem, welches bis etwa 400°C thermisch stabil ist. Mit dem vorliegenden β -Keimbildner kann ohne Zugabe weiterer Additive ein Anteil an β -Modifikation von bis über 80% (nach DSC-Methode) bzw. mit einem k-Wert nach Turner-Jones von mindestens 0,94 bis zu 0,97 erreicht werden. Ähnlich hohe Anteile an β -Modifikation werden auch erreicht, wenn das Polypropylen weitere Zusätze wie z. B. Antioxidantien, UV-Stabilisatoren, Lichtschutzmittel, Gleitmittel, Antiblockmittel, Antistatika, Farbmittel, chem. Degradiermittel und/oder Füllstoffe enthält.

60

65

Erfindungsgemäß können als β -Keimbildner bzw. β -Nukleierungsmittel auch Gemische verschiedener Dicarbonsäuresalze eingesetzt werden. Die erfindungsgemäß eingesetzten Dicarbonsäuresalze enthalten bevorzugt mindestens 7 C-Atome, besonders bevorzugt sind Salze der Pimelinsäure oder Suberinsäure, beispielsweise Ca-Pimelat oder Ca-Suberat.

Die Konzentration der β -Keimbildner im Polypropylen ist vor allem vom gewünschten Gehalt an β -Kristalliten abhängig und beträgt bevorzugt 0,001 bis 2, besonders bevorzugt 0,01 bis 1 Gew.-% bezogen auf das Polypropylen.

Unter Polypropylenen sind sowohl Homopolymere des Propylens als auch Copolymere mit weiteren olefinischen Comonomeren, wie z. B. Ethylen, Buten, Penten, 1-Methylpenten, Hexen, Octen zu verstehen. Der Gehalt an Comonomeren in den Propylen-Copolymeren liegt üblicherweise bei etwa 2 bis 50 Mol.-%. Es können sowohl statistische als auch Blockcopolymere eingesetzt werden. Bevorzugt werden Polypropylene mit einer überwiegend stereoregulären Anordnung in der Polymerkette, wie z. B. isotaktische oder elastomere Polypropylene eingesetzt, wie sie beispielsweise als Daplen® bei Fa. PCD-Polymere erhältlich sind, bzw. in DE-A-43 21 498 beschrieben sind. Der Anteil der stereoregulären Polypropylene in den verwendeten Polypropylenen liegt bevorzugt bei über 80 Gew.-%.

Die erfindungsgemäß β -nukleierten Polypropylene können nach üblichen Fertigungsmethoden, wie z. B. durch Extrusion oder Spritzguß, zu Fertigteilen mit guten mechanischen Eigenschaften weiter verarbeitet werden.

Vergleichsbeispiel V1

Ein Polypropylenhomopolymer-Pulver (PP-B) mit einem Schmelzindex (MFI bei 230°C/2,16 kg gemäß ISO 1133/DIN 53 735) vom 0,3 g/10 min (entsprechend Daplen BE 50 von Fa. PCD-Polymere) wurde mit 0,2 Gew.-% Ca-Stearat (Fa. Faci) als Katalysatordeaktivator und inneres Gleitmittel, 0,1 Gew.-% Irgafos PEPQ (Ciba-Geigy) und 0,2 Gew.-% Irganox 1010 (Ciba-Geigy) als Stabilisatoren bzw. Antioxidantien und 0,3 Gew.-% Distearylthiodipropionat (DSTDP, Fa. Ciba-Geigy) als Wärmestabilisator in einem Intensivmischer gemischt und auf einem Einschnellenextruder bei einer Masstemperatur von 230°C geknetet und granuliert. Das Granulat wurde bei 220°C zu 2,5 mm dicken Platten verpreßt. Der an diesen Platten gemessene k-Wert nach Turner-Jones betrug 0,01, entsprechend einem Anteil von 1% β -Polypropylen-Kristalliten.

Beispiele 2—5

Analog zu Vergleichsbeispiel VI wurden Platten aus Polypropylen hergestellt, wobei jedoch die in Tabelle 1 angeführten β -Keimbildner und Additive zugesetzt wurden. Die an den Platten gemessenen K-Werte liegen bei mindestens 0,94, entsprechend einem Gehalt von mindestens 94% β -Polypropylen-Kristalliten. Die K-Werte sowie die nach der DSC-Methode gemessenen Werte für den %-Anteil an β -Kristallen sind ebenfalls in Tabelle 1 angeführt.

Die als β -Keimbildner verwendeten Ca-Salze der Dicarbonsäuren (Pimelin- und Suberinsäure) wurden durch Reaktion von einem Mol Dicarbonsäure mit einem Mol CaCO_3 in wäßrig-ethanolischer Lösung bei 60 bis 80°C hergestellt. Das als feiner Niederschlag ausfallende Salz wurde abfiltriert und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Tabelle 1

Bsp.	Ca-stearat (%)	Irgafos PEPQ (%)	Irganox 1010 (%)	DSTDP (%)	β -Keimbildner (%)	k-Wert (Turner-Jones)	β -Anteil (DSC %)
V1	0,2	0,1	0,2	0,3		0,01	unter 2
2	0,2	0,1	0,2	0,3	0,1 Ca-Pimelat	0,97	70,4
3		0,1	0,2	0,3	0,1 Ca-Pimelat	0,96	73,6
4		0,1	0,2	0,3	0,1 Ca-Suberat	0,94	79,6
5					0,1 Ca-Suberat	0,97	80,8

Beispiele 6 bis 15

Die in Tabelle 2 angeführten Polypropylenpulver (PP) wurden jeweils mit 0,05 Gew.-% Magnesiumaluminiumhydroxycarbonat (MAHC, Fa. Kyowa) als Katalysatordeaktivator, 0,05 Gew.-% Ca-Stearat, 0,05 Gew.-% Irgafos 168, 0,05 Gew.-% Irganox 1010, sowie in den Beispielen 7, 9, 11, 13 und 15 zusätzlich mit 0,1 Gew.-% Ca-Pimelat als β -Keimbildner in einem Intensivmischer gemischt und auf einem Zweischneckenextruder bei

einer Massetemperatur von 230°C extrudiert und granuliert. An dem Granulat wurde der Anteil an β -Modifikation nach der DSC-Methode ermittelt. Die Werte sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

Beispiel	PP	β -Keimbildner (0,1 %)	β -Anteil (DSC/%)
6	PP-B	-	unter 2
7	PP-B	Ca-Pimelat	73,9
8	PP-D	-	unter 2
9	PP-D	Ca-Pimelat	76,3
10	PP-K	-	unter 2
11	PP-K	Ca-Pimelat	78,0
12	PP-CHC	-	0
13	PP-CHC	Ca-Pimelat	72,4
14	PP-DSC	-	unter 2
15	PP-DSC	Ca-Pimelat	81,5

Eingesetzte PP-Pulver:

- 30 PP-B: Propylenhomopolymer mit einem Schmelzindex (230/2,16) von 0,3 g/10 min
 PP-D: Propylenhomopolymer mit einem Schmelzindex (230/2,16) von 2,0 g/10 min
 PP-K: Propylenhomopolymer mit einem Schmelzindex (230/2,16) von 7,0 g/10 min
 PP-CHC: statistisches Propylen/Ethylen (C_3/C_2)-Copolymer mit einem C_2 -Gehalt von 8 mol-% und einem Schmelzindex von 1,2 g/10 min
 35 PP-DSC: heterophasisches C_3/C_2 -Copolymer mit einem C_2 -Gehalt von 20 mol-% und einem Schmelzindex von 3,2 g/10 min.

Die verwendeten PP-Typen entsprechen kommerziell erhältlichen PP-Typen von Fa. PCD Polymere. Der Schmelzindex wurde bei 230°C/2,16 kg gemäß ISO 1133/DIN 53 735 gemessen.

Vergleichsbeispiel V16

- Ein Polypropylenpulver mit einem Schmelzindex von 7 g/10 min (PP-K) wurde mit 0,05 Gew.-% Irgafos 168, 0,05 Gew.-% Irganox 1010 sowie gemäß DE-OS 36 10 644 mit 0,1 Gew.-% Ca-Stearat und 0,1 Gew.-% Pimelinsäure als β -Keimbildner in einem Intensivmischer gemischt und auf einem Einschnuckenextruder bei einer
 45 Massetemperatur von 230°C extrudiert und granuliert. Aus dem Granulat wurden Platten mit einer Dicke von 3 mm spritzgegossen und der Yellownessindex (YI) gemäß ASTM D 1925 mit einem Wert von 4,9 gemessen. Der Yellownessindex ist ein Maß für die Gelbstichigkeit des Polymeren. Der Anteil an β -PP-Kristallen lag gemäß DSC bei 69%

Beispiele 17 und 18

- Analog zu Vergleichsbeispiel V16 wurden PP-Platten aus PP-K hergestellt, wobei jedoch an Stelle von Ca-Stearat und Pimelinsäure als β -Keimbildner erfindungsgemäß 0,1 Gew.-% Ca-Pimelat zugesetzt wurden. In
 55 Beispiel 17 wurden zusätzlich 0,1 Gew.-% Ca-Stearat zugesetzt. Der Yellowness-Index lag bei den erfindungsgemäß β -nukleierten Polypropylenen bei -2,6 (Beispiel 17) und -2,2 (Beispiel 18), also deutlich besser als gemäß Vergleichsbeispiel V16.

Der Anteil an β -PP-Kristalliten lag gemäß DSC bei 84,4% (Beispiel 17) bzw. 74,4% (Beispiel 18).

Patentansprüche

- 60 1. Verfahren zur Erhöhung des Anteils der β -Modifikation in Polypropylenen, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Polypropylene gemeinsam mit Dicarbonsäuresalzen von Metallen der 2. Hauptgruppe des Periodensystems als β -Keimbildner und gegebenenfalls mit weiteren üblichen Zusätzen aufschmilzt und abkühlt.
 65 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicarbonsäure mindestens sieben Kohlenstoffatome enthält.
 3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicarbonsäure Pimelinsäure oder Suberinsäure ist.

4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Dicarbonsäuresalz Ca-Pimelat oder Ca-Suberat ist.
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die β -Keimbildner in einer Konzentration von 0,001 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Polypropylen eingesetzt werden.
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die eingesetzten Polypropylene einen überwiegend stereoregulären Aufbau besitzen. 5
7. Verwendung von Dicarbonsäuresalzen von Metallen der 2. Hauptgruppe des Periodensystems als β -Keimbildner in Polypropylenen.
8. Polypropylene, die Dicarbonsäuresalze von Metallen der 2. Hauptgruppe des Periodensystems als β -Keimbildner enthalten. 10
9. Polypropylene gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der k-Wert gemäß Turner-Jones mindestens 0,94 beträgt.
10. Verwendung der Polypropylene gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Herstellung von Fertigartikeln nach üblichen Verarbeitungsmethoden. 15

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65